

ORSAY
Série A
N° d'Ordre : 581

Paris 1970

RELATION ENTRE LES PHENOMENES RADIOACTIFS
DANS LES ALLIAGES FER-CHROME DE 0 A 15 % DE CHROME
ET LEUR TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \gamma) \rightleftharpoons \gamma$.
INFLUENCE DE L'IMPURETE CARBONE .

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques
enregistrée au C.N.R.S. sous le numéro A.O.3894

par Mme HUNTZ Anne-Marie nee AUBRIOT

Soutenue le 21 Janvier 1970 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
devant le Jury :

MM. A.GUINIER	Président
P.LACOMBE	
J.PHILIBERT	
G.CABANE	) Invités
P.GUIRALDENQ	

Relation entre les phénomènes de diffusion du fer et du chrome radioactifs dans les alliages fer-chrome de 0 à 15 % de chrome et leur transformation $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)^{(*)}$

par Mme A.M. HUNTZ (**), P. GUIRALDENQ (***), M. AUCOUTURIER (**), P. LACOMBE (**)

Résumé

Les relations entre les phénomènes de diffusion du fer et du chrome radioactifs et les transformations $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)$ ont été étudiées dans les alliages fer-chrome couvrant le domaine d'existence de la boucle γ .

Les mesures des coefficients de diffusion ont été effectuées par la méthode de Gruzin généralisée dans les domaines α , $(\alpha + \gamma)$, γ et ont permis de calculer les énergies d'activation de diffusion en volume et intergranulaire pour les quatre teneurs étudiées dans les différents domaines. Ces mesures ont aussi permis la détermination des températures de transformation $\alpha \rightarrow (\alpha + \gamma) \rightarrow \gamma$ des alliages.

Une étude structurale par micrographie optique et par autoradiographie a montré que les vitesses de diffusion dépendent de la structure et de son évolution au cours des recuits de diffusion d'une part, et d'autre part, de la présence du carbone. Ce dernier joue un rôle important dans le comportement des alliages vis-à-vis de la diffusion intergranulaire.

Ces différentes études accompagnées d'essais dilatométriques ont précisé le tracé du diagramme d'équilibre.

Enfin, l'observation de la naissance des germes γ au cours de maintiens isothermes en $(\alpha + \gamma)$ a révélé deux faits : d'une part il se forme des interfaces orientées dont la cohérence a une action sur les vitesses de diffusion et d'autre part la présence du carbone est responsable d'un gradient de concentration en carbone dans les germes γ tel que ceux-ci se séparent en deux domaines structuraux différents au cours du refroidissement.

INTRODUCTION

La boucle γ (fig. 1) des alliages Fe-Cr a fait jusqu'ici l'objet d'un nombre très restreint d'études malgré un intérêt certain (1, 3). Les études récentes de Goux, Lacoude et Champin (2) (4) ont permis une meilleure détermination de la forme de cette boucle et ont révélé les structures qui en découlent. En revanche l'existence

du minimum de la boucle, qui entraîne l'abaissement du point A_3 pour des teneurs inférieures à ce minimum et son augmentation pour les teneurs en chrome supérieures à 7,5 %, n'a pas encore été élucidée. Nous avons pensé que les phénomènes de diffusion étaient en relation étroite avec les transformations $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \gamma)$ des alliages couvrant le domaine d'existence de la boucle γ et pouvaient apporter une lumière nouvelle au rôle du chrome dans ces divers alliages : en effet, le chrome, élément alphasé, se comporte pour des teneurs inférieures à 7,5 % en chrome comme un élément gammagène dans la mesure où la phase γ en équilibre avec la phase α à une température donnée est plus riche en chrome que l'autre phase. Il semble normal, *a priori*, puisque le chrome α , de part et d'autre du minimum, des actions opposées, de penser que ce comportement différent se répercute sur les vitesses de diffusion.

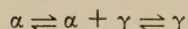
(*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie, Paris (octobre 1968).

(**) Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris et Faculté des Sciences d'Orsay.

(***) Centre de Recherches de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, 42-Unieux. Actuellement Maître de Conférences à l'Ecole Centrale Lyonnaise à Ecully, 69.

Le système Fe-Cr est le siège d'un effet Kirkendall important (5) ; d'autre part les coefficients d'autodiffusion des deux éléments doivent subir des variations en fonction de la concentration en chrome. Il est donc intéressant de suivre par les traceurs radioactifs, l'évolution des coefficients de diffusion du fer et du chrome en fonction de la teneur dans les alliages fer-chrome. Jusqu'à maintenant seuls ont été mesurés les coefficients d'interdiffusion dans les couples fer-chrome (6) ou les coefficients de diffusion dans des alliages dont la teneur en chrome dépasse les limites de la boucle γ (7, 8). En revanche, les coefficients d'autodiffusion du fer α (9) et du chrome (10) ainsi que les coefficients de diffusion du fer dans le chrome (7) et du chrome dans le fer γ (11) sont déjà connus. Il est certain, par ailleurs, que les vitesses de diffusion ont un rôle important au cours des transformations des alliages et que la mesure des coefficients pourrait permettre la détermination des températures de transformation ; c'est donc pour élucider le rôle du chrome, préciser l'influence du minimum de la boucle γ sur ces divers phénomènes et améliorer le tracé du diagramme d'équilibre que nous avons suivi, par les traceurs radioactifs, l'évolution, en fonction de la température et de la teneur en chrome, des coefficients de diffusion du fer et du chrome, en volume et aux joints de grains, dans le fer pur et dans des alliages de teneurs en chrome variables, jusqu'à 15 % de chrome.

A l'appui des mesures quantitatives de diffusion et pour étudier les transformations



au chauffage et au refroidissement (12) des différents alliages, nous avons fait appel aux techniques micrographique et autoradiographique ; ces expériences pouvaient en effet nous permettre de relier les transformations des alliages fer-chrome aux transformations dites « massives » (13) et d'autre part, elles donnent la possibilité de déterminer les températures de transformation dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

Enfin, à la suite d'observations faites dans notre laboratoire (14) (15) ou par d'autres équipes (2) (4) (16), sur l'influence du carbone dans les phénomènes de diffusion intergranulaire et dans la forme des diagrammes d'équilibre, nous avons fait une étude comparée sur certains alliages contenant des quantités variables de carbone. Les mesures de coefficients de diffusion, les techniques micrographique, autoradiographique et dilatométrique, les analyses à la microsonde de Castaing et les observations au microscope électronique ont été mises en œuvre pour élucider le rôle du carbone.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Nous avons donc limité notre étude à des alliages couvrant le domaine d'existence de la boucle γ et choisi

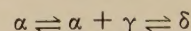
les teneurs suivantes (voir fig. 1) :

— un alliage à 3 % de chrome, situé avant le minimum de la boucle dans un domaine où le chrome abaisse la température du point A_3 ;

— un alliage à 7,8 % de chrome, très proche du minimum théorique (7,5 %) ;

— un alliage à 9 % de chrome, situé après le minimum dans un domaine où le chrome augmente la température du point A_3 ;

— un alliage à 14,6 % de chrome, qui ne traverse pas le domaine monophasé γ mais subit seulement une transformation



et dont le domaine biphasé permet l'étude de la croissance des germes γ sur un intervalle de températures étendu.

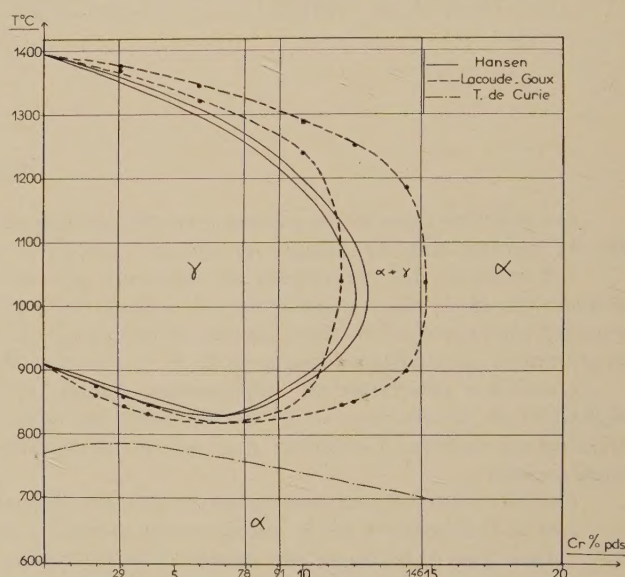


FIG. 1. — Diagrammes d'équilibre des alliages fer-chrome, dans le domaine de la boucle γ obtenus par Hansen et Lacoude

Les alliages fer-chrome que nous avons utilisés ont les analyses chimiques suivantes (*) :

Cr %	C %	M %	Si %	S %	P %	Ni %	O %	N %
2,9	0,006	tr.	0,005	0,005	n.d.	0,014	0,043	0,007
7,8	0,005	tr.	0,003	0,005	—	0,018	0,070	0,009
9,1	0,005	0,012	0,020	0,005	—	0,033	0,032	0,014
14,6	0,003	0,036	0,060	0,006	—	0,077	0,044	0,015

Ces alliages proviennent de coulées de 15 kg élaborées à l'air, ce qui explique les basses teneurs en carbone et celles relativement élevées en oxygène. Ils ont été normalisés par un recuit en phase γ suivi d'un refroidissement à vitesse variable suivant les cas. Nous obtenons de toute façon des grains de taille moyenne de 200 μ .

(*) Alliages élaborés au Centre de Recherches de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, Unieux.

Nous reparlerons des structures observées dans la suite de l'exposé.

Le fer pur qui a servi à nos expériences a une pureté de 99,95 (*) ; après des laminages et des recuits intermédiaires nous avons obtenu des grains de diamètre variant entre 200 μ et 600 μ .

Pour compléter notre étude, l'IRSID nous a fourni des alliages à 3 % et 8 % en chrome, plus chargés en carbone et dont l'analyse spectrale faite sur des échantillons à l'état fondu et refroidi en creuset d'alumine est la suivante :

Cr %	O %	C %
2,9 - 2,95	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$
2,9 - 2,75	$9,9 - 24,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
8,2	$< 9 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$

Une partie de l'alliage contenant 160 ppm de carbone a été décarburée sous H_2 à 1 375 °C. Nous avons pu ainsi obtenir toute une gamme d'échantillons de teneur variable, soit en chrome, soit en carbone. Ces alliages ont été laminés puis recuits en γ et refroidis à 300 °C/h ; de cette façon la taille des grains varie autour de 200 à 500 μ . Les échantillons ont été usinés sous forme de carrés de 10 $\times$ 10 mm.

La mesure systématique des coefficients de diffusion a été effectuée par la méthode de Gruzin généralisée (17) dont les calculs et les méthodes expérimentales ont été exposés antérieurement par d'autres chercheurs de notre laboratoire (18-19-20). Cette méthode permet la mesure des coefficients de diffusion en volume D_v et, le cas échéant, grâce à l'analyse de Suzuoka (21) ou à celle de Whipple (22), l'évaluation du produit $D_j \delta$ des coefficients de diffusion intergranulaire par la « largeur » δ du joint de grains. Nous avons utilisé ces deux analyses et obtenu des résultats concordants. Une mince couche ($< 0,1 \mu$) de fer 59 radioactif est déposée sur la surface des échantillons par électrolyse (électrolyte : oxalate d'ammonium saturé - anode de platine). Le chrome 51 radioactif est déposé par chromage au tampon (23). Les échantillons sont recuits en ampoules scellées sous argon en présence de copeaux de zirconium pour éviter toute oxydation, à des températures s'échelonnant entre 600 et 1 200 °C. La température est maintenue fixe pendant toute la durée du recuit (de 1 à 20 jours) à ± 1 °C près. Après recuit, une épaisseur de métal de plusieurs dixièmes de millimètres est enlevée sur les faces latérales et sur la face opposée au dépôt, pour éliminer les effets de la diffusion superficielle. On effectue ensuite des abrasions successives parallèles au front de diffusion avec un papier très fin (papier 600) et à l'alumine en faisant ainsi apparaître des surfaces situées à la distance x_n de l'interface initiale métal de base - dépôt. Après chaque abrasion, on mesure l'activité globale restante I_n due au rayonnement γ du fer 59 ou du chrome 51, grâce à un

compteur à scintillations muni d'un sélecteur d'amplitude et relié à un spectromètre S.A.I.P. à 256 canaux ; cet appareil permet de compter simultanément, sur les mêmes échantillons, les rayonnements du fer et du chrome radioactifs (ces deux rayonnements ont des énergies suffisamment différentes, 1,1 Mev et 0,325 Mev, pour être séparés) ; on peut donc effectuer simultanément des dépôts de fer et de chrome radioactifs ; les conditions de recuit sont alors identiques pour les deux éléments. On trace la courbe $I_n = f(x_n)$. On peut alors démontrer que si μ est le coefficient d'adsorption de la radiation γ considérée par l'alliage (1 cm^{-1}) et $C(x_n)$ la concentration en atomes radioactifs à la profondeur x_n , I_n est donné par la relation :

$$\mu I_n - \frac{dI_n}{dx_n} = KC(x_n) \quad [1]$$

Dans le cas de la diffusion en volume la résolution de l'équation de Fick, pour les conditions aux limites de nos expériences, donne, si D_v est le coefficient de diffusion et t le temps de recuit :

$$C(x_n) = \frac{A}{\sqrt{\pi D_v t}} \exp \left[-\frac{x_n^2}{4 D_v t} \right] \quad [2]$$

Pour la diffusion intergranulaire, la solution de Suzuoka (4) donne :

$$C(x_n) = C \exp(-\gamma \log 10 \cdot x_n^{6/5}) \quad [3]$$

avec

$$\log D_j \delta - 0,486 \log D_v = 1,448 - 1,690 \log \gamma - 0,514 \log t \quad [4]$$

Pour les domaines de température où les deux types de diffusion coexistent, et du fait que les termes μI_n sont négligeables, il suffit de tracer les courbes

$$\log - \frac{dI_n}{dx_n} = f(x_n^2)$$

et

$$\log - \frac{dI_n}{dx_n} = f(x_n^{6/5})$$

et on constate (fig. 2) que la première courbe est linéaire jusqu'à une certaine profondeur, limite de la diffusion en volume ; sa pente $1/4 D_v t$ fournit le coefficient de diffusion en volume D_v .

La deuxième courbe est linéaire à partir d'une certaine profondeur, dans le domaine de diffusion intergranulaire ; sa pente fournit d'après [4] la valeur du rapport

$$K_j = \frac{D_j \delta}{D_v^{0,486}}$$

Les limites des divers domaines, diffusion en volume mixte et diffusion intergranulaire peuvent être contrôlées par autoradiographie.

En cours ou en fin d'abrasion, une autoradiographie par contact de l'échantillon est posée ; elle permet d'une

(*) Ce fer nous a été fourni par M. Olette, de l'IRSID (Institut de Recherches de la Sidérurgie), Saint-Germain-en-Laye.

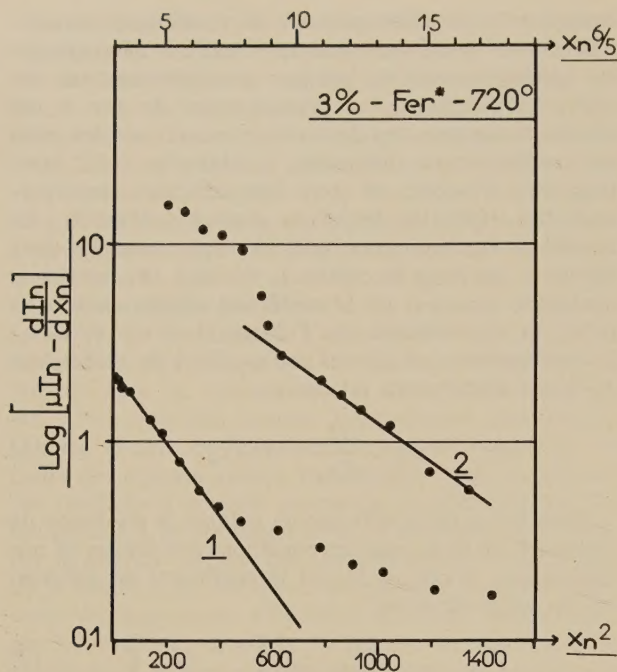


Fig. 2. — Diagramme des fonctions

1. $\text{Log} \left(\mu I_n - \frac{dI_n}{dx_n} \right) = f(x_n^2) \text{ (} x_n^2 \text{ en } \mu^2 \text{)}$
2. $\text{Log} \left(\mu I_n - \frac{dI_n}{dx_n} \right) = f(x_n^{6/5}) \text{ (} x_n^{6/5} \text{ en cm}^{6/5} \text{)}$

part de vérifier que les abrasions répétées ont été faites dans de bonnes conditions, d'autre part de révéler la structure de l'alliage à la température du recuit.

La comparaison de la structure révélée par autoradiographie à celle observée par micrographie après refroidissement permet de relier la diffusion intergranulaire à l'orientation des joints de grains dans certains cas, à la présence de précipités de carbures dans les joints dans d'autres cas ; la comparaison de ces deux modes d'observation, lorsque nous obtenons des structures « massives », nous a permis de juger de la cohérence de certains joints de plaquettes de martensite. Enfin les autoradiographies nous ont permis de délimiter de façon sûre les domaines γ .

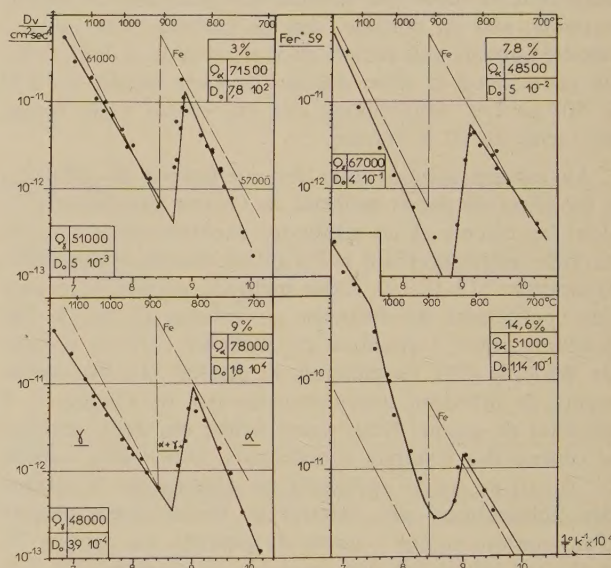
L'observation micrographique des échantillons est réalisée par l'utilisation de divers réactifs : le nital, si nous observons des structures ferritiques, le ferral, pour mettre en évidence des précipitations de carbures, l'eau régale glycinée ou du bisulfite de sodium en solution aqueuse pour révéler des structures martensitiques. Ces divers réactifs nous ont permis d'observer les structures de trempe, celles obtenues après refroidissement lent et de suivre la croissance des germes après le maintien, pendant des temps variables, dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) ; l'analyse à la microsonde de Castaing nous a permis de doser le chrome dans les anciens domaines γ observés après refroidissement. Enfin des essais dilatométriques sont venus à l'appui de nos résultats, d'une

part pour vérifier les phénomènes d'hystérésis dus à la diffusion et comparer le diagramme d'état obtenu au diagramme théorique (24), d'autre part pour observer l'influence de la présence du carbone, en particulier sur le déplacement de la boucle γ .

ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA DIFFUSION

Mesure des coefficients de diffusion en volume.

Nous avons donc mesuré les coefficients de diffusion en volume du fer 59 radioactif dans tous nos alliages et ceux du chrome 51 dans certains d'entre eux seulement. Nous avons exploré les domaines α , ($\alpha + \gamma$) et γ .

Fig. 3. — Courbes $\text{Log } D_v = f(1/T)$ des alliages étudiés avec le fer radioactif.

Nous avons porté sur la figure 3 les courbes $\log(D_v) = f(1/T)$ pour les quatre teneurs explorées et à titre de comparaison nous avons tracé la droite obtenue pour l'autodiffusion du fer (9), (18), (19). Des droites obtenues nous avons calculé les énergies d'activation et les facteurs de fréquence que nous avons reportés dans le tableau I.

La figure 4 montre la variation de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en chrome. De ces deux figures, il résulte que l'alliage à 7,8 % a une position particulière ; d'une part les valeurs des coefficients de diffusion sont plus basses pour cette teneur que pour les autres alliages (fig. 3). Les énergies d'activation sont minimales dans le domaine α et maximales dans le domaine γ (fig. 4). Ce comportement particulier nous semble lié à sa position proche du minimum du dia-

gramme de transformation et tend à prouver que le fer diffuse moins vite dans cet alliage que dans les autres.

TABLEAU I

Diffusion en volume du Fer*

Teneur en Cr	Q et D_0	Domaine α	Domaine γ	Teneur en C
0 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	57 200 1,9 (9)	61 000 0,1 (18)	
2,9 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	71 500 $7,87 \cdot 10^2$	52 000 $5,15 \cdot 10^{-3}$	50 ppm
7,8 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	50 000 $5 \cdot 10^{-2}$	67 500 $4 \cdot 10^{-1}$	—
9,1 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	78 000 $1,88 \cdot 10^{-4}$	48 000 $3,95 \cdot 10^{-4}$	—
14,6 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	51 000 $1,14 \cdot 10^{-1}$	inexistant	—
100 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	73 700 0,2 (7)		—
2,8 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	64 000 24		70 ppm
2,9 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	64 000 24		160 ppm
8 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	43 500 $2,5 \cdot 10^{-3}$		100 ppm

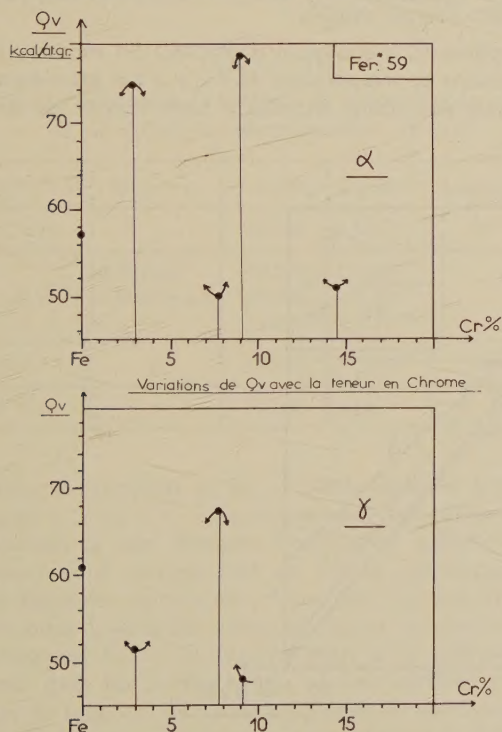


Fig. 4. — Variations de l'énergie d'activation de diffusion en volume en fonction de la teneur en chrome.

Il semble logique que, pour l'alliage nécessitant une énergie calorifique minimale lors de la transformation $\alpha \rightarrow (\alpha + \gamma)$, l'énergie d'activation soit elle aussi minimale.

La figure 3 nous montre que les mesures des coefficients de diffusion permettent la détermination des températures de transformation des alliages ; les discontinuités observées dans l'alignement des coefficients de diffusion lorsque la température augmente correspondent au passage du domaine α au domaine $(\alpha + \gamma)$ puis au domaine γ .

Nous avons porté sur la figure 5 les coefficients de diffusion en volume pour deux températures identiques et proches des domaines biphasés $(\alpha + \gamma)$ pour tous les alliages (820 °C en α et 950 °C en γ). Ici encore, dans les deux domaines, nous observons la position particulière de l'alliage à 7,8 % en chrome.

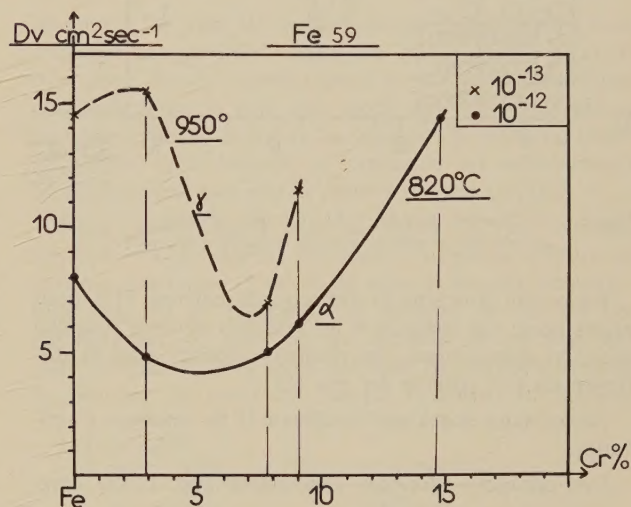


Fig. 5. — Variations du coefficient de diffusion en volume en fonction de la teneur en chrome pour deux températures situées de part et d'autre du domaine biphasé.

Notons que nous avons vérifié que la teneur en carbone, pour une teneur constante en chrome (3 % dans nos expériences), n'a pas d'influence sur la diffusion en volume.

TABLEAU II

Diffusion du chrome

Energies d'activation et facteurs de fréquence

Teneur en Cr	Q et D_0	Domaine α	Domaine γ
0 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	58 000 2,5	71 800 0,21
2,9 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	59 000 5,5	62 500 0,19
9,1 %	Q cal/atgr $D_0 \text{ cm}^{-1}$	85 000 $8,49 \cdot 10^5$	53 000 $3,2 \cdot 10^{-3}$

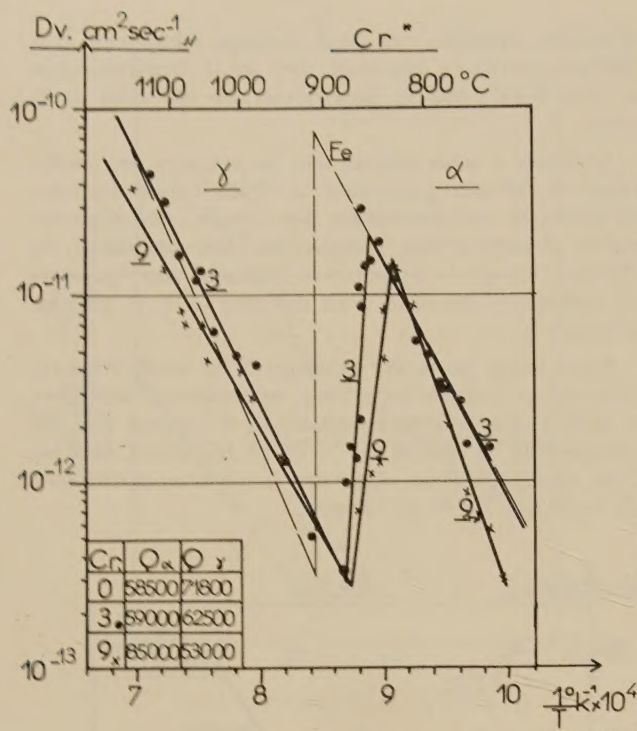


Fig. 6. — Courbes $\text{Log } D_v = f(1/T)$ des alliages à 3 et 9 % en chrome marqués avec le chrome radioactif.

En ce qui concerne la diffusion du chrome 51*, nous avons porté sur la figure 6 les résultats obtenus jusqu'ici avec, en comparaison, les résultats obtenus pour la diffusion du Cr^* dans le fer pur (23).

Nous avons porté sur le tableau II les énergies d'activation.

Ces premières données concordent avec celles obtenues

avec le fer-59 comme traceur, quant aux variations de l'énergie d'activation ; celles-ci sont élevées pour les alliages à 3 et 9 % en chrome.

La figure 7 nous permet de comparer, en α et en γ , les valeurs des coefficients de diffusion du Cr^* et du Fe^* radioactifs dans les alliages à 3 et 9 % en chrome. Nous observons que, dans les deux domaines, le chrome diffuse plus vite que le fer ; la différence de rayon atomique ne peut être invoquée ; en revanche nous avons relevé dans un travail antérieur (23) le même phénomène pour la diffusion du chrome et du fer dans le fer pur ; des résultats analogues ont été obtenus par d'autres auteurs en comparant la diffusion de Ni dans le fer α et l'autodiffusion du fer (25-26).

L'utilisation du spectromètre multicanal se révèle très appréciable dans cette comparaison ; en effet, au cours des comptages, sur un échantillon marqué à la fois par le $\text{Fe}^* 59$ et par le $\text{Cr}^* 51$, nous observons que le chrome diffuse plus vite que le fer (son activité au cours des abrasions diminue moins rapidement). En revanche, on sait que les coefficients de diffusion du chrome et du fer dans le chrome pur (7), (10), (23) sont beaucoup plus faibles et les énergies d'activation nettement plus élevées.

Mesure des coefficients de diffusion intergranulaire.

De même, nous avons déterminé les coefficients de diffusion intergranulaire dans les domaines α et γ des différents alliages étudiés.

En phase γ , à condition d'effectuer les mesures dans un domaine de température où il n'y a pas grossissement important des grains interdisant toute mesure de coeffi-

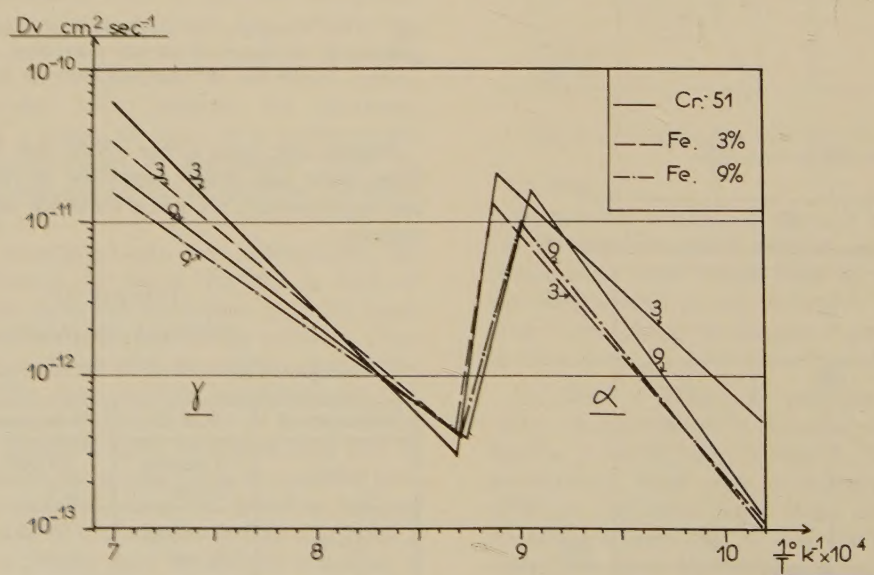
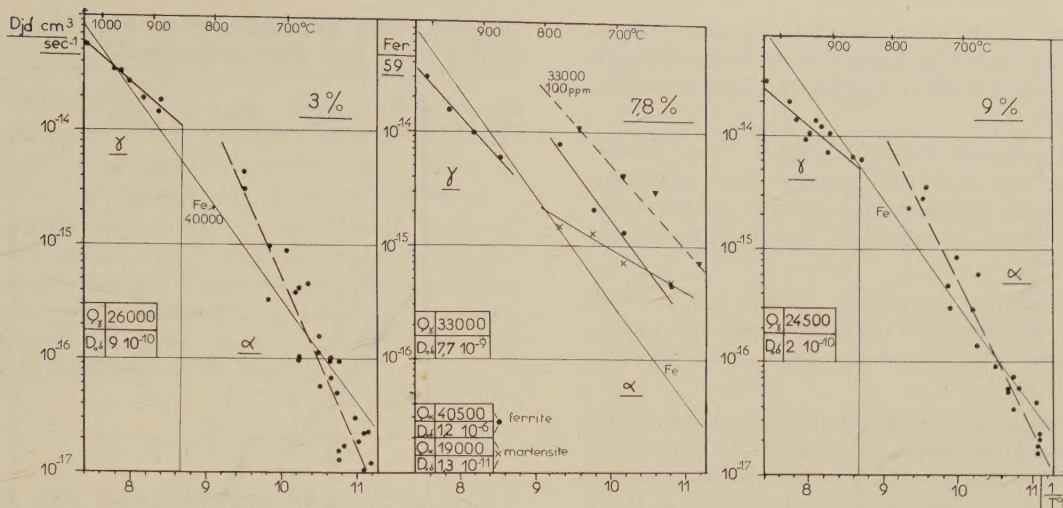


Fig. 7. — Courbes comparatives $\text{Log } D_v = f(1/T)$ des alliages à 3 et 9 % en chrome marqués soit par le chrome, soit par le fer radioactifs.

Fig. 8 — Courbes $\text{Log } D_j \delta = f(1/T)$ des alliages étudiés avec le fer radioactif.

cient de diffusion intergranulaire, les valeurs obtenues avec le fer 59 pour l'énergie d'activation intergranulaire sont cohérentes avec celles de l'autodiffusion en volume.

Nous avons porté les coefficients de diffusion intergranulaire en fonction de l'inverse de la température absolue sur la figure 8 ; à titre de comparaison, nous avons porté les résultats ayant trait à l'autodiffusion du fer (18) (27). Dans les deux domaines α et γ nous observons encore la position particulière de l'alliage à 7,8 % en chrome ; nous avons porté sur le tableau III les énergies d'activation et les facteurs de fréquence dans le domaine γ ; nous voyons que l'énergie d'activation passe par un maximum dans la phase γ pour l'alliage à 7,8 %.

TABLEAU III

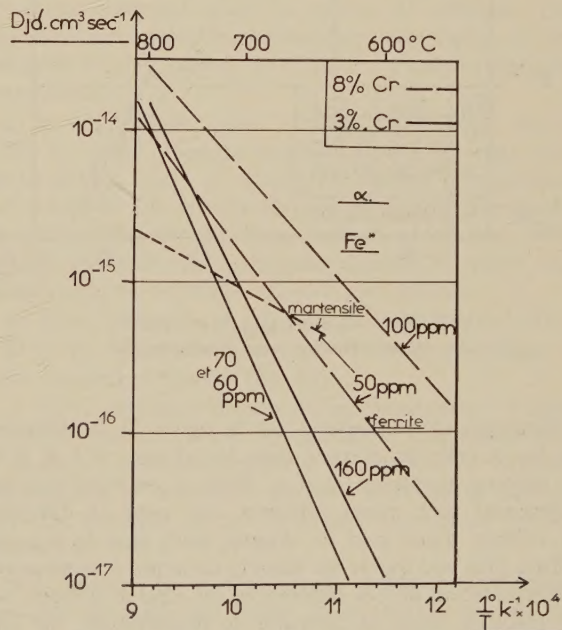
Energies d'activation et facteurs de fréquence dans le cas de la diffusion intergranulaire du fer*

Teneur en Cr	Structure	Q cal/atgr	$D_0 \text{ cm}^{-1}$	Teneur en C
2,9 %	γ	26 000	$9 \cdot 10^{-10}$	
7,8 %	α Ferrite	40 500	$1,2 \cdot 10^{-6}$	
	α Martensite	19 000	$1,3 \cdot 10^{-11}$	
	γ	33 000	$7,7 \cdot 10^{-9}$	
8 %	α	32 800	$7,7 \cdot 10^{-8}$	100 ppm
9 %	γ	24 500	$2 \cdot 10^{-10}$	

Dans le domaine α , les résultats obtenus pour les alliages à 3 et 9 % en chrome sont très dispersés et conduisent à des énergies d'activation anormalement élevées ; nous verrons lors de l'étude structurale que cette dispersion semble due, d'une part à la précipitation du carbone le long des joints de grains, lorsque la température est basse, et d'autre part, à la diffusion du traceur dans les interfaces qui se sont révélées incohérentes (le long des joints de plaquettes de martensite, en cours de revenu par exemple). Nous observons d'ailleurs,

qu'autour du point de transformation, les coefficients de diffusion intergranulaire sont du même ordre de grandeur dans les deux structures α et γ . Cette constatation concorde avec le fait que, pour ces températures, le carbone remis en solution, ne gêne pas la diffusion intergranulaire pour laquelle la cinétique est sensiblement la même quelle que soit la structure (α ou γ) (18).

Nous avons porté sur la figure 9, les courbes $\text{log } D_j \delta = f(1/T)$ pour différents alliages de teneurs en chrome constantes (3 %) et de teneurs en carbone variables (50, 70 et 160 ppm). Il semble, au vu de ces résultats que ce n'est pas la quantité de carbone qui joue un rôle, mais la seule présence du carbone hors de la solution. Au contraire, lorsque la teneur en carbone

Fig. 9 — Courbes $\text{Log } D_j \delta = f(1/T)$ pour des alliages différemment chargés en carbone et marqués au fer 59.

augmente (pour le 160 ppm par exemple) nous retrouvons l'action habituelle des impuretés sur les coefficients de diffusion intergranulaire, à savoir une augmentation du produit $D_j \delta$.

En ce qui concerne l'alliage à 7,8 % dans le domaine α , pour une structure ferritique, nous obtenons des coefficients de diffusion normaux ; il semble donc que pour cet alliage le carbone ait une influence moins importante.

Cependant l'énergie d'activation obtenue par les mesures opérées sur une structure martensitique est moins élevée ; nous reviendrons sur ces deux points lors de l'étude structurale.

En ce qui concerne les premiers résultats obtenus avec le Cr* 51, nous avons porté, sur la figure 10, les coefficients de diffusion intergranulaire en fonction de l'inverse de la température absolue pour les alliages à 3 et 9 % en chrome. Nous retrouvons les mêmes phénomènes qu'avec le fer* 59.

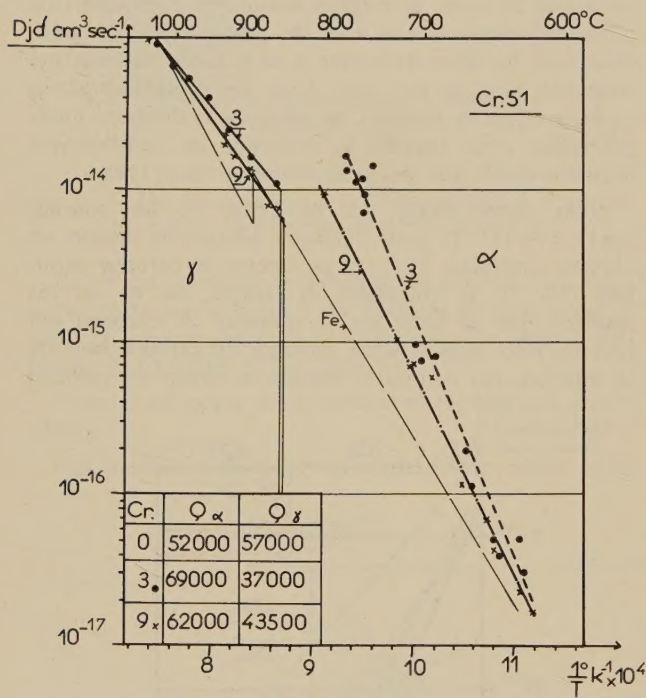


Fig. 10. — Courbes $\text{Log } D_j \delta = f(1/T)$ des alliages étudiés avec le chrome 51*.

Nous pouvons comparer sur la figure 11 la diffusion du fer et celle du chrome dans les alliages à 3 et 9 % en chrome en phases α et γ . Nous constatons que les différences sont moins sensibles que pour la diffusion en volume d'une part et, d'autre part, que le chrome diffuse plus vite que le fer dans le domaine α seulement ; l'interprétation de ces différences est rendue difficile car les résultats, dans ce domaine de température, ne sont pas représentatifs de la diffusion intergranulaire habituelle, dans la mesure où les joints de grains contiennent

des ségrégations d'impuretés et où une diffusion préférentielle a lieu dans d'autres interfaces.

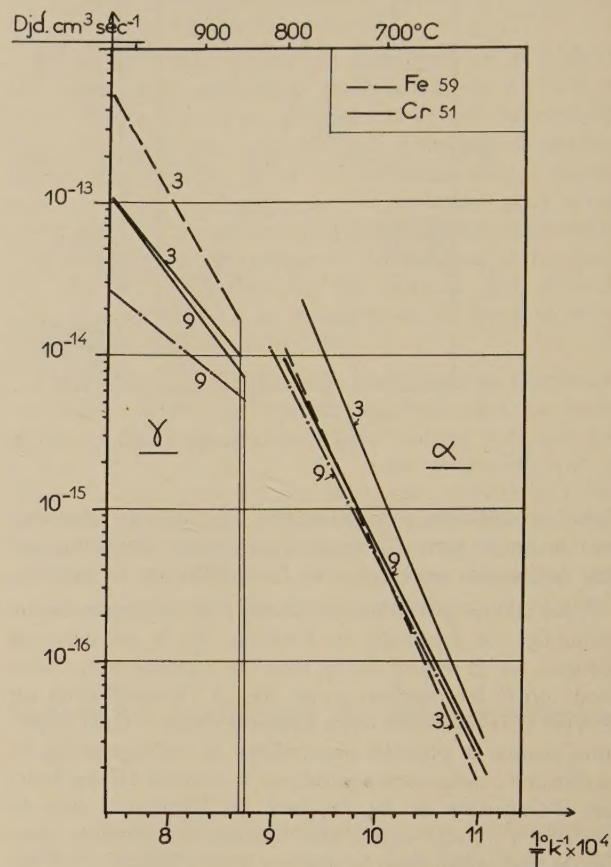


Fig. 11. — Courbes comparatives $\text{Log } D_j \delta = f(1/T)$ des alliages à 3 et 9 % en chrome marqués soit au fer, soit au chrome radioactifs.

Conclusions partielles.

Les mesures de coefficients de diffusion effectuées sur nos alliages permettent de tirer les conclusions suivantes :

- les vitesses de diffusion en volume du chrome sont plus grandes que celles du fer pour toutes les teneurs,
- de part et d'autre du minimum théorique de la boucle γ , les alliages étudiés ne manifestent pas, au point de vue diffusion, une différence significative en rapport avec les rôles gammagène et alphagène du chrome. En revanche l'alliage à 7,8 % en chrome se comporte d'une façon particulière lors de la diffusion du fer ou du chrome, en α et en γ ; ceci doit être lié à sa position proche du minimum du diagramme d'équilibre ;
- cette position particulière de l'alliage à 7,8 % en chrome se retrouve en diffusion intergranulaire : de plus les mesures de coefficients de diffusion

intergranulaire montrent qu'à priori le carbone n'a pas, sur cet alliage, la même influence que sur les autres teneurs ;

- toutes ces expériences permettent la détermination des points de transformation et, de la sorte, un tracé de la boucle γ des alliages fer-chrome ;
- il semble, étant donné la forte dispersion des résultats obtenus pour la diffusion intergranulaire dans le domaine α , que la structure des alliages ait un rôle fondamental. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude microstructurale mettant en œuvre différentes techniques.

ÉTUDE DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX

Etude des structures α .

Pour éclaircir certains problèmes soulevés par la mesure des coefficients de diffusion nous avons donc fait des observations micrographiques courantes, autoradiographiques, des expériences de dilatométrie, des analyses à la microsonde de Castaing et des observations au microscope électronique.



Fig. 12. — Structure de type martensitique d'un alliage à 3 % en chrome, trempé dans l'eau depuis 1 200 °C, attaque au Nital. $\times 200$.

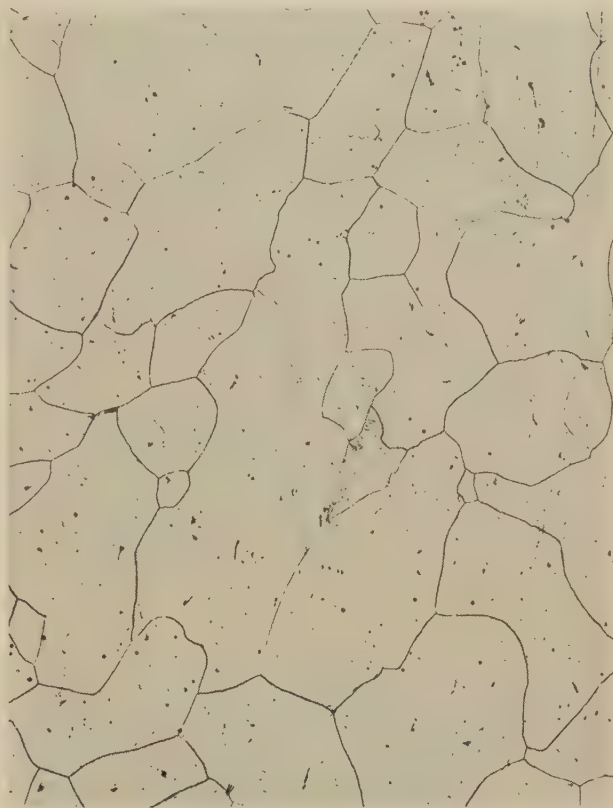


Fig. 13. — Structure ferritique d'un alliage à 3 % en chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C, attaque au Nital. $\times 100$.

Pour expliquer la dispersion des résultats de diffusion intergranulaire dans le domaine α , nous avons étudié les structures obtenues avant les recuits de diffusion, leur évolution au cours des traitements thermiques et leur influence sur les vitesses de diffusion. Plusieurs cas sont à envisager :

a) Si les alliages sont trempés dans l'eau depuis 1 200 °C, nous obtenons une structure α du type martensitique (fig. 12) ; la teneur en chrome a cependant une influence sur le caractère de cette transformation : en particulier, pour de basses teneurs en chrome, il est difficile d'obtenir une martensite aiguillée classique telle qu'on l'observe pour des teneurs plus élevées.

b) Si les alliages sont refroidis lentement dans le four (300 °C/h) nous obtenons une structure ferritique à joints souvent irréguliers (fig. 13).

c) Entre ces deux vitesses de refroidissement (trempe à l'air, à l'huile), ou par revenu de la martensite dans le domaine α , nous obtenons des structures intermédiaires entre la martensite massive et la ferrite équiaxe (13). Un exemple de ces structures est montré sur les figures 14, 15, 18, 19 et 20.

Nos mesures de coefficients de diffusion intergranulaire ont été faites sur toutes ces structures et ceci explique, en partie, la dispersion des résultats : en effet, les autoradiographies nous ont montré que la nature de la diffusion préférentielle peut être totalement différente,

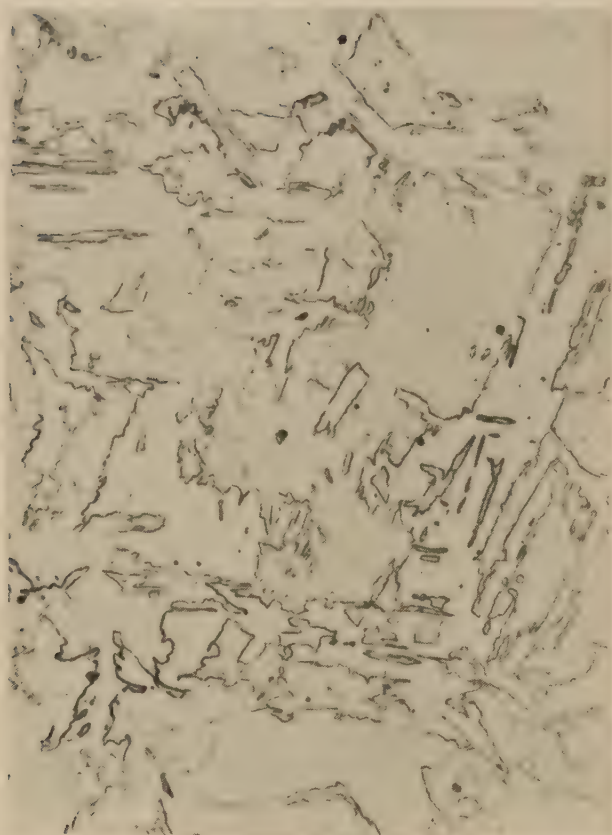


Fig. 14. — Structure « martensitique massive » d'un alliage à 7,8 % en chrome. Traitement thermique : 4 h à 1 200 °C + 24 h à 700 °C et trempe à l'eau + 1 h à 860 °C et trempe à l'eau - attaque eau régale. $\times 400$.

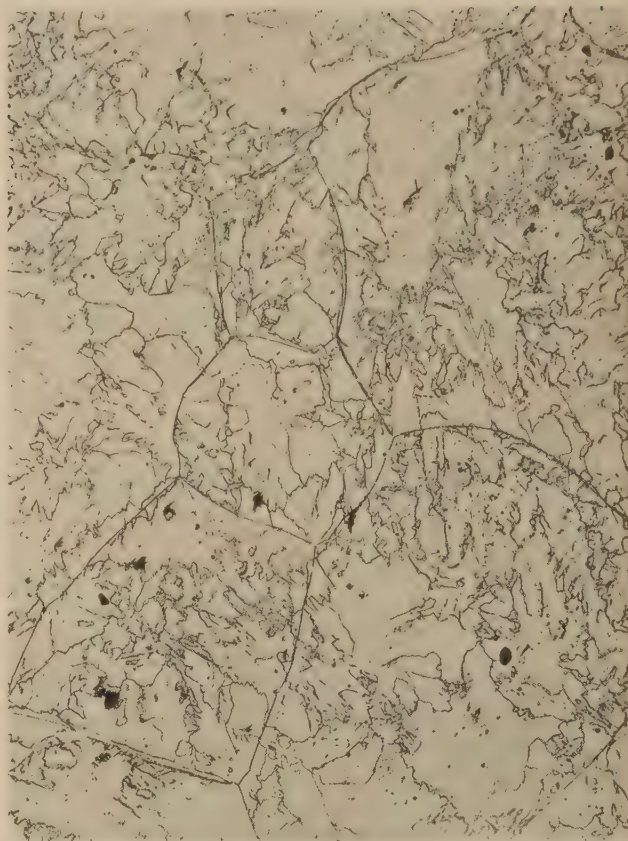


Fig. 15. — Structure intermédiaire d'un alliage à 9 % de chrome, refroidi à l'air depuis 1 200 °C et recuit à 630 °C, attaque au Nital. $\times 100$. Le réseau de joints correspond à la trace des anciens joints de grains γ .

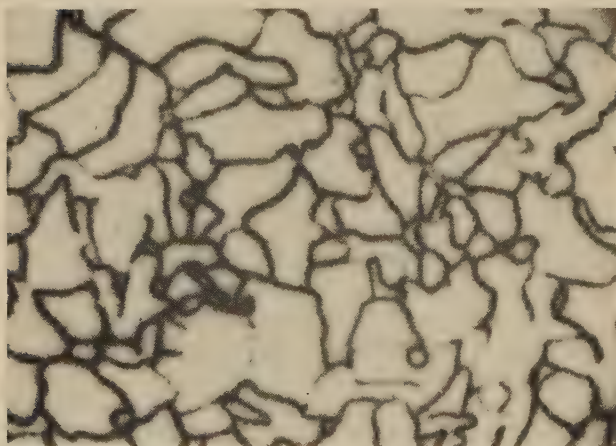


Fig. 16. — Autoradiographie d'un alliage à 9 % en chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C, après recuit de diffusion 7 jours à 725 °C. $\times 50$.

en fonction de la vitesse de trempe, de la température et du temps de recuit de diffusion, c'est-à-dire en fonction de la structure de l'échantillon pendant le recuit. La figure 16 montre la diffusion dans une structure fer-

ritique classique et la figure 17 permet de comparer l'autoradiographie et la micrographie d'une même plage d'un échantillon à structure « martensitique » ; nous constatons qu'il y a diffusion préférentielle du traceur dans le plan de certaines plaquettes de martensite.

Il est apparu aussi que, lors des recuits de diffusion, il y avait des modifications importantes de la structure ; les figures 18, 19 et 20 donnent une idée de la diffusion dans des structures intermédiaires ou dans la martensite massive en cours de transformation. Nous voyons que la martensite massive obtenue après le traitement d'homogénéisation a tendance à se transformer au cours des recuits de diffusion en ferrite équiaxe perturbée. L'autoradiographie montre que, pendant le recuit, le traceur diffuse dans les interfaces à contours dentelés et le long des joints de martensite. Nous constatons donc que lorsqu'une phase se développe avec des orientations préférentielles, cela ne signifie pas que les joints de cette phase soient cohérents ; la cohérence de ces interfaces peut être modifiée par le recuit. Par suite, la mesure d'un coefficient intergranulaire ne peut plus avoir de signification simple.

En ce qui concerne l'alliage à 7,8 % en chrome, nous avons vu que les coefficients de diffusion intergranulaire sur une structure martensitique étaient plus faibles que

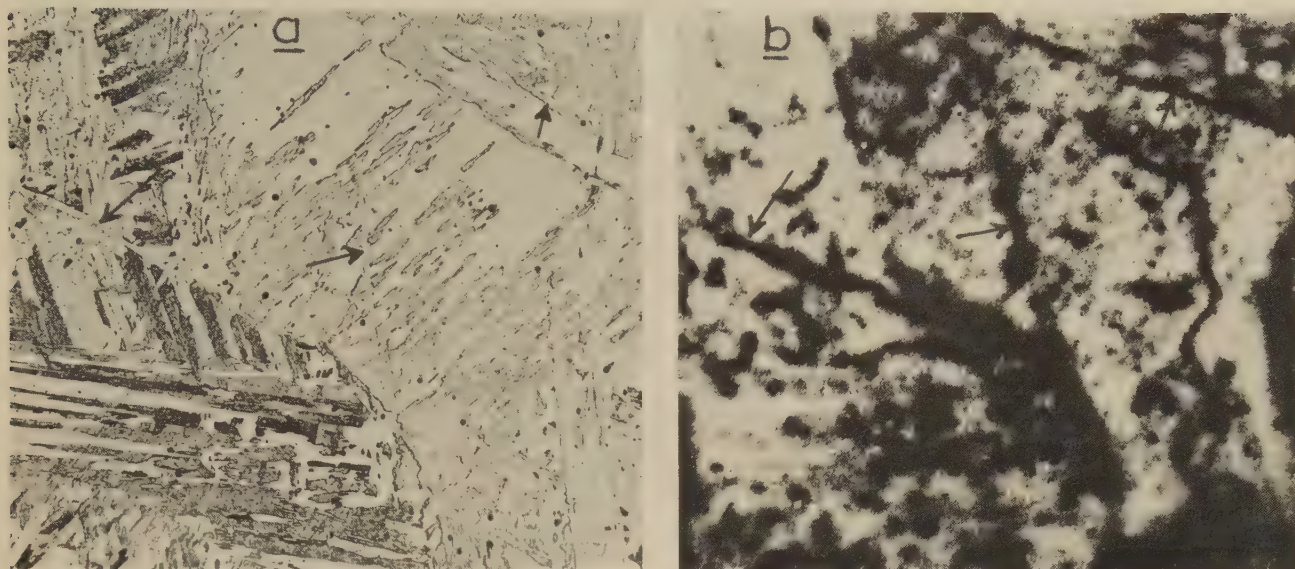


Fig. 17. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 7,8 % en chrome, trempé à l'eau depuis 1 200 °C. Recuit de diffusion : 80 h à 750 °C. $\times 60$. Diffusion dans les interfaces des plaquettes de martensite.

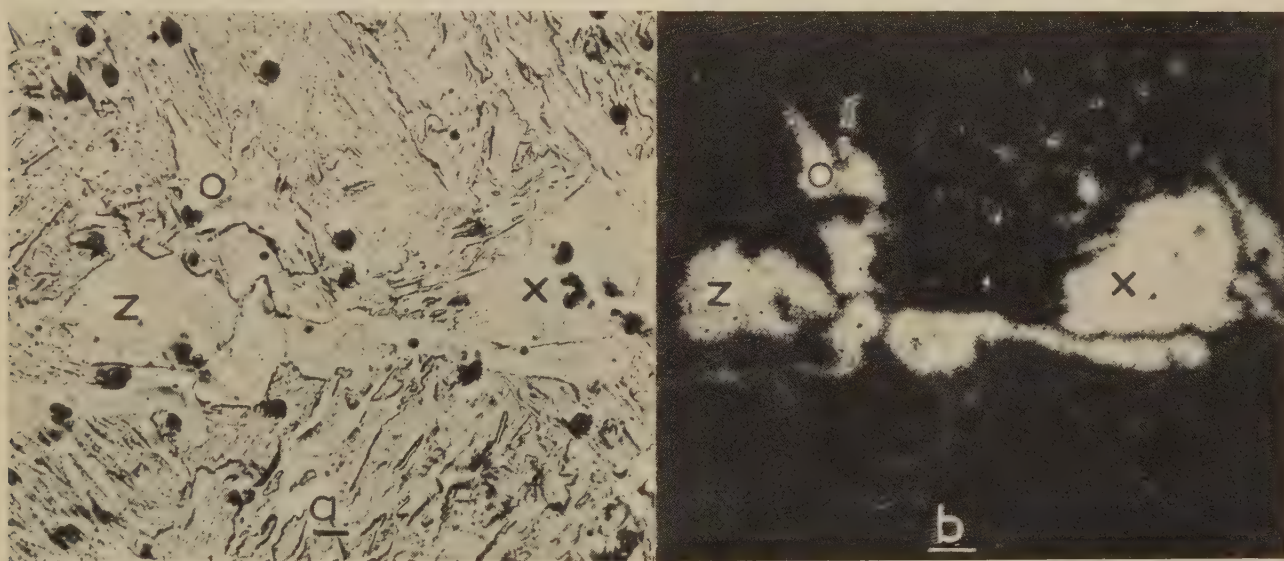


Fig. 18. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 7,8 % en chrome trempé à l'eau depuis 1 200 °C, puis recuit 24 h à 700 °C et 1 h à 1 200 °C, refroidi au four.

Recuit de diffusion : 6 h à 740 °C. $\times 100$.

Structure hétérogène « martensite-ferrite » liée aux différentes vitesses de diffusion.

ceux obtenus sur une structure ferritique et ceci d'autant moins que la température du recuit est basse ; il en résulte une énergie d'activation apparente plus faible pour la structure martensitique. A la lumière des observations autoradiographiques nous pouvons l'expliquer ainsi : les vitesses de diffusion dans les interfaces cohérentes ou semi-cohérentes entre plaquettes de martensite sont toujours inférieures aux vitesses de diffusion dans des joints de grains α banaux ; ceci explique que les coefficients mesurés sur une structure martensitique

soient toujours inférieurs aux coefficients mesurés sur une structure ferritique. Aux hautes températures la présence d'un grand nombre d'interfaces — dont la cohérence a diminué par revenu — devant le nombre total de joints de grains α normaux, fait que le coefficient mesuré est plutôt celui correspondant aux interfaces, donc plus faible que le coefficient de diffusion dans les joints. Aux basses températures, où les interfaces sont très cohérentes, la diffusion dans ces interfaces est inappréciable ; on ne mesure que la diffusion dans les joints

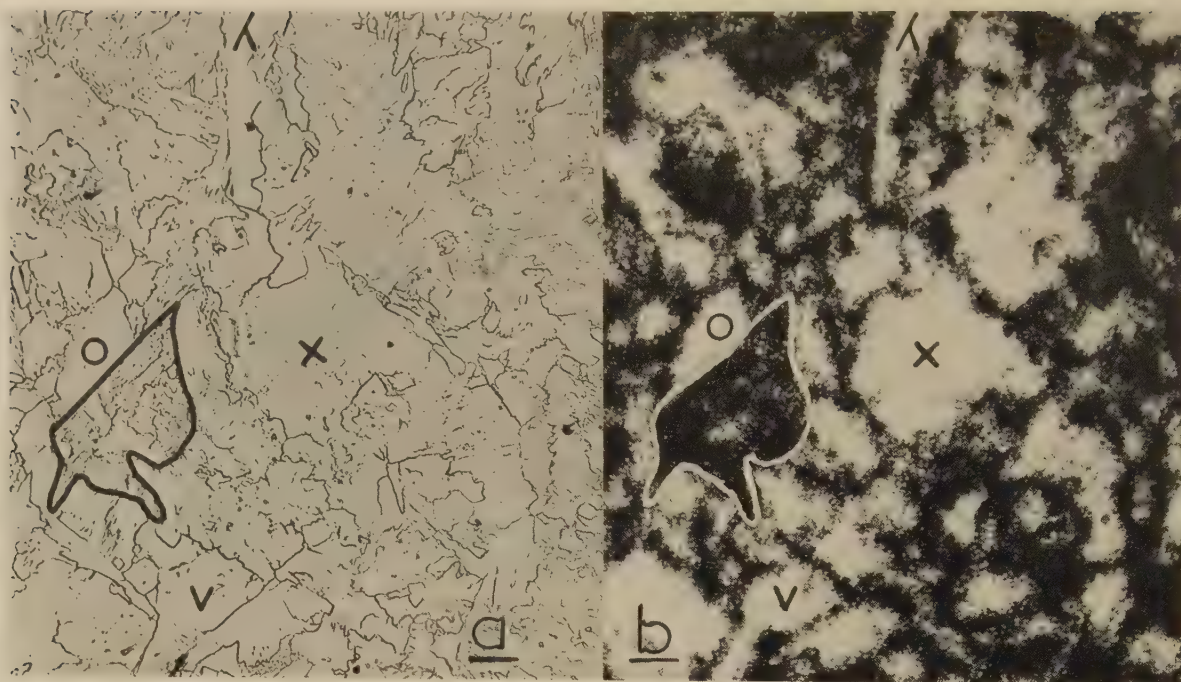


Fig. 19. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 9 % en chrome trempé à l'air depuis 1 200 °C. Recuit de diffusion : 4 jours à 650 °C. $\times 100$.
Diffusion dans les interfaces peu cohérentes de la structure intermédiaire.

de grains normaux. C'est bien ce que nous observons sur la figure 8.

D'autre part, par des attaques poussées au ferral sur ces échantillons, nous avons mis en évidence une précipitation de carbures le long des joints de phase α (*).

Enfin, le facteur température n'est pas négligeable et nous observons une évolution progressive de la structure des joints après recuit entre 600 et 800 °C : pour un échantillon refroidi lentement après homogénéisation puis traité à basse température pour la diffusion, on constate que le joint, observé par micrographie, est très large. Au contraire, à 800 °C, le joint devient beaucoup plus fin et sans apparition de carbures (fig. 21 et 22). Sur un échantillon trempé puis recuit à 600 °C, nous n'observons pas, à l'échelle du microscope optique, de précipitation importante de carbures le long des joints ; cependant, nous avons pu mettre en évidence des carbures le long des joints de martensite par microdiffraction électronique.

Les autoradiographies comparées aux micrographies des mêmes échantillons ont révélé que la diffusion est

retardée dans les joints où la précipitation des carbures est importante ; certains joints sont même absents sur l'autoradiographie :

Suivant une technique récemment développée au laboratoire (**), nous avons posé, directement sur les échantillons déjà attaqués micrographiquement, des autoradiographies à haute résolution et nous avons ainsi superposé l'image autoradiographique et micrographique. La figure 23 en est un exemple ; nous voyons que sur un même joint il y a eu diffusion sur une portion sans précipités et brutalement lorsque des précipités de carbures apparaissent, la diffusion préférentielle n'est plus observée. La figure 24, qui a trait à une autoradiographie ordinaire en est un autre exemple. Le fait que l'on observe une discontinuité de la trace du joint et non pas une variation progressive de celle-ci montre que cette absence de diffusion n'est pas due à une variation d'orientation du joint par rapport aux cristaux contigus.

Nous avons observé ces phénomènes principalement sur l'alliage à 3 % en chrome avec les différents teneurs en carbone dont nous disposons (50, 70 et 160 ppm) ; nous avons vu, précédemment, que même avec les plus basses teneurs en carbone, les vitesses de diffusion diminuent très rapidement lorsque la température décroît. Etant donné que la diffusion est freinée lorsqu'il y a précipitation dans les joints, nous pensons que cette

(*) Après la présentation de cette communication, des expériences complémentaires par microscopie électronique ont montré que les hétérogénéités observées au microscope optique ne correspondent pas toujours à des précipités de carbures après extraction sur réplique ; le raisonnement qui va suivre reste valable en ce qui concerne le rôle du carbone, mais la nature de la sursaturation en carbone au niveau des joints n'est actuellement pas claire.

(**) Technique qui permet de poser des autoradiographies très fines de pouvoir de résolution de l'ordre du micron. (M. Laurent, Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences, Orsay.)

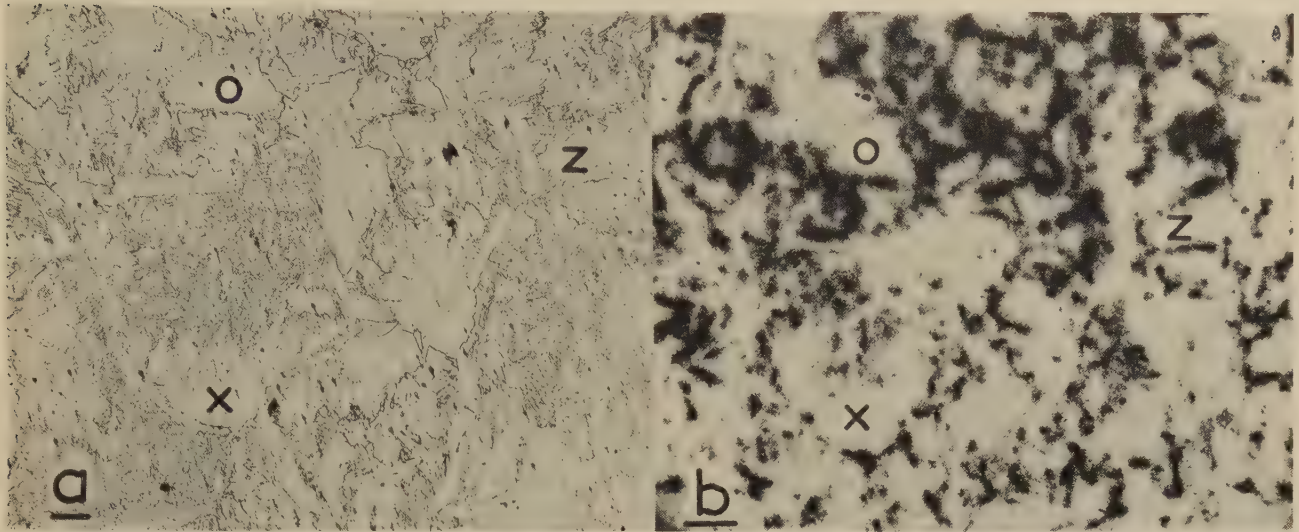


Fig. 20. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 9 % en chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C.
Recuit de diffusion : 1 jour 1/2 à 640 °C. $\times 50$.
Distinction des interfaces moins cohérentes par un recuit de diffusion court.

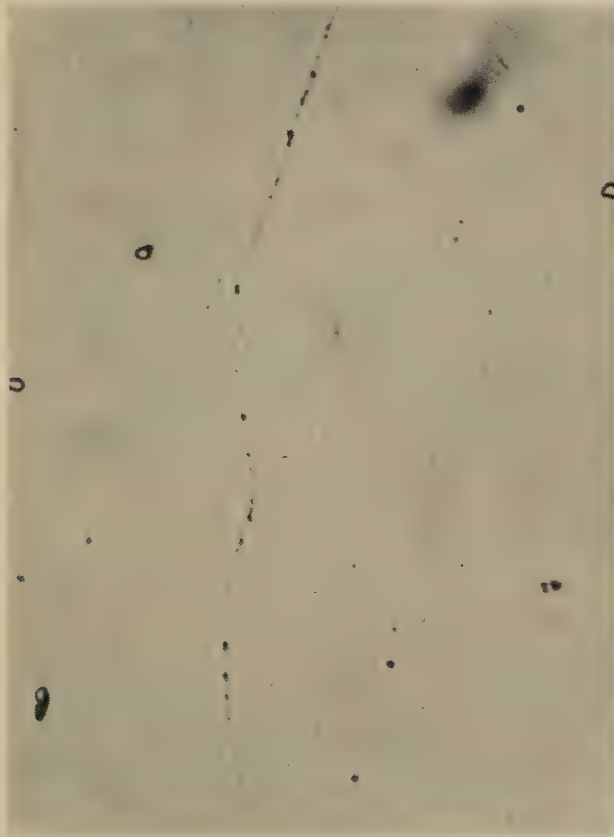


Fig. 21. — Précipitation de carbures dans les joints de grains, alliage à 3 % en chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C puis recuit 1 jour à 625 °C, attaque Nital. $\times 1400$.



Fig. 22. — Alliage à 3 % en chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C. Recuit de diffusion : 14 jours à 808 °C, attaque Nital. $\times 1400$. Absence de précipités dans le joint.

chute anormale des vitesses de diffusion avec la température est en liaison directe avec la présence de ces précipités. Il y a donc une hétérogénéité de la diffusion liée

à une hétérogénéité de répartition des carbures le long des joints. Du fait que nous n'observons pas de différence significative entre les alliages plus ou moins chargés en

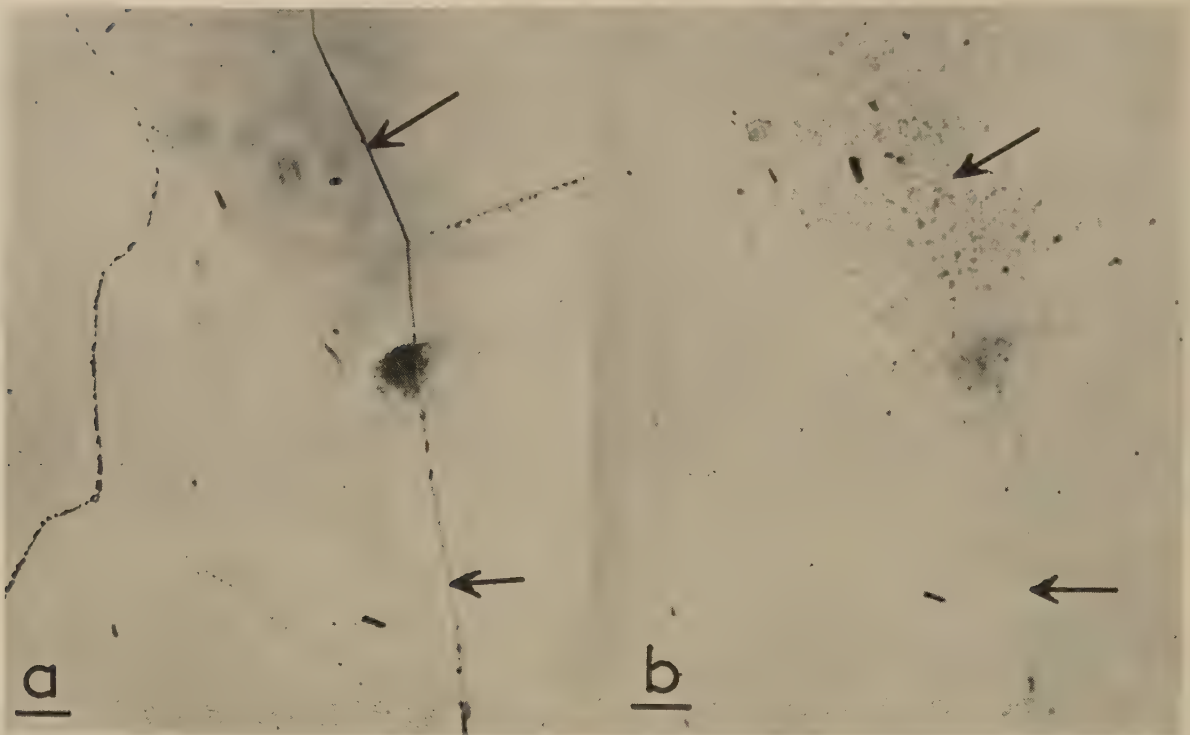


Fig. 23. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 9 % en chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C. Recuit de diffusion : 665 °C. $\times 1000$.

Absence de diffusion intergranulaire lorsque des précipités de carbures sont présents dans le joint.

carbone, et en concordance avec les travaux de Rosso (15), il semble que ce ne soit pas la quantité totale de carbures, mais plutôt leur seule présence, ou bien celle du carbone seul, qui joue le rôle de freinage de la diffusion : en effet, des essais avec des alliages plus chargés en carbone n'ont pas montré de différence significative (voir fig. 10).

Tout se passe ici comme s'il y avait une diminution de l'énergie du joint et ceci explique, contrairement à l'action courante de nombreuses impuretés telles que l'oxygène, que l'on ait une diminution de la diffusion intergranulaire surtout pour les basses températures.

Nous obtenons donc pour nos résultats de diffusion intergranulaire en α , des valeurs normales à haute température — elles se trouvent d'ailleurs dans le prolongement des coefficients de diffusion obtenus en γ — mais à basse température les coefficients de diffusion sont abaissés par la présence de précipités dans les joints et par la diffusion préférentielle dans des interfaces dont la cohérence est d'autant plus importante que la température est basse. Ces deux phénomènes expliquent la chute des coefficients de diffusion et, par suite, l'obtention d'une énergie d'activation élevée qui n'a pas une signification physique réelle.

Les mesures de diffusion intergranulaire en α sur l'alliage à 7,8 % en chrome de structure ferritique ne présentent pas la dispersion des coefficients comme pour les autres teneurs (fig. 8) ; or les coefficients de diffusion en

volume du fer dans cet alliage sont moins élevés que pour les autres alliages (fig. 3) ; s'il en est de même pour le chrome, ceci pourrait expliquer que les carbures se forment moins rapidement et que ceux-ci ne jouent pas un rôle de freinage aussi important pour la diffusion intergranulaire.

Etude des transformations $\alpha \rightleftharpoons (\alpha + \gamma) \rightleftharpoons \gamma$

La figure 3 montre que la mesure des coefficients de diffusion dans les diverses structures α , $(\alpha + \gamma)$ et γ permet la détermination des températures de transformation des alliages ; aux brusques discontinuités qui surviennent dans les droites de variation des coefficients de diffusion avec l'inverse de la température en phases α et γ correspond l'apparition d'une nouvelle structure ; en effet les coefficients de diffusion en volume dans une structure γ sont inférieurs à ceux mesurés dans une structure α ; il en résulte que lorsque les germes γ prennent naissance au sein d'une matrice α , on observe une chute des coefficients de diffusion d'autant plus importante que la proportion de phase γ est forte ; lorsqu'il ne reste plus que des grains γ on observe à nouveau une évolution normale des coefficients de diffusion avec la température. Nous avons porté dans le tableau IV les températures déterminées de cette façon.

TABLEAU IV

Teneur en Cr	$\alpha \longrightarrow (\alpha + \gamma)$	$(\alpha + \gamma) \longrightarrow \gamma$	$(\alpha + \gamma) \longrightarrow \delta$
2,9 %	845°	875 – 880°	
7,8 %	815 – 820°	860°	
9,1 %	835°	865°	
14,6 %	830°	domaine inexistant	1 070°



Fig. 24. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 3 % de chrome refroidi lentement depuis 1 200 °C. Recuit de diffusion : 701 °C ; micrographie $\times 100$; autoradiographie $\times 20$, même phénomène.

Des observations micrographiques et autoradiographiques ont donné à nouveau les températures de transformation des alliages. En effet, les échantillons après recuit dans un domaine biphasé ($\alpha + \gamma$), étant trempés, les anciennes plages austénitiques à la température du recuit ont une structure martensitique aisément reconnaissable par microscopie optique au sein de la matrice ferritique α . Dès que l'on observe des germes martensitiques on peut être sûr d'avoir passé le point de transformation $\alpha \rightarrow (\alpha + \gamma)$ de l'alliage. La méthode autoradiographique est aussi d'un grand intérêt : les vitesses de diffusion en volume étant plus grandes dans le domaine α que dans le domaine γ , l'émulsion présente des plages grises ou noires correspondant aux grains α chargés en traceur et des plages blanches ou claires cor-

respondant aux anciens grains γ . Donc, dès qu'un germe γ apparaît, on doit observer sur l'autoradiographie un point blanc ; un exemple est fourni par l'autoradiographie de la figure 25 relative à un alliage à 14,6 % traité deux jours à 1 010 °C : des taches grises plus ou moins foncées sont relatives aux grains α , et des taches blanches relatives aux germes γ apparaissent à l'aplomb des joints de grains, ou quelquefois à l'intérieur des grains α . On peut donc, par ces deux méthodes, déterminer les

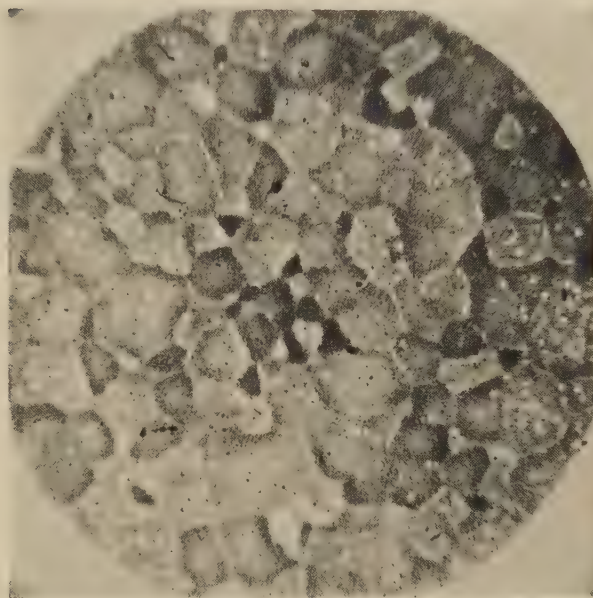


Fig. 25. — Autoradiographie d'un alliage à 14,6 % en chrome de structure initiale ferritique. Recuit de diffusion : 2 jours à 1 010 °C (domaine ($\alpha + \gamma$)). $\times 10$. Formation des germes γ (points blancs) principalement à l'aplomb des joints de grains.

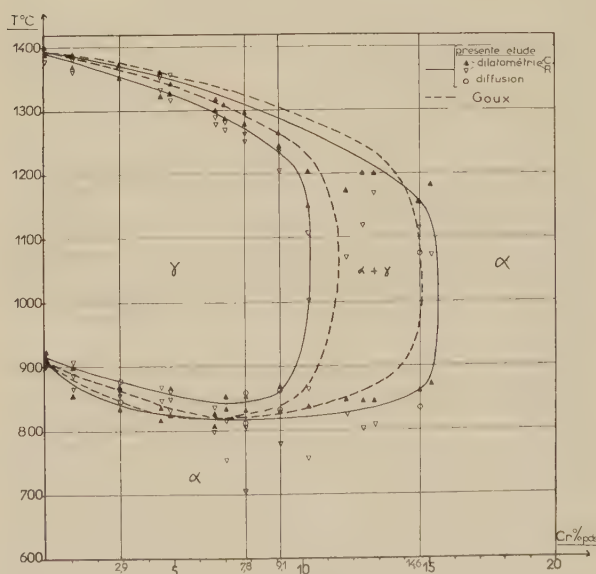


Fig. 26. — Diagramme d'équilibre obtenu par les expériences de diffusion et de dilatométrie.

températures réelles de transformation de l'alliage ; nous avons pu ainsi montrer que pour l'alliage à 7,8 % l'écart à l'équilibre de la transformation de phases est important ; par diffusion on observe un élargissement du domaine biphasé vers les hautes températures en raison de la lenteur des transformations. En réalité le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) de cet alliage se réduit à une dizaine de degrés seulement, ce qui est beaucoup plus en accord avec le diagramme théorique (fig. 1) et avec le fait qu'il doit exister un minimum aux alentours de cette teneur.

Aucouturier (28) a observé un élargissement des domaines ($\alpha + \gamma$) plus important dans les alliages Fe-Mo en raison du fait que, pour ces alliages, les interfaces α/γ sont plus cohérents ; nous verrons que pour les alliages Fe-Cr nous obtenons des interfaces cohérentes mais qui ne restent pas au cours d'un recuit isotherme prolongé ; ceci explique que le retard aux transformations est moins important.

Une étude dilatométrique, effectuée par M. Cizeron (29), a donné les résultats suivants :

Teneur en Cr	$\alpha \longrightarrow \gamma$ au chauffage	au refroidissement
2,9 %	862 – 877°	865 – 860°
7,8 %	815 – 860°	800 – 705°
9,1 %	825 – 870°	800 – 720°
14,6 %	830 – 1 070°	

Les courbes dilatométriques montrent surtout que la largeur de la « boucle γ » dépend énormément de la teneur en carbone ; une faible augmentation de cette teneur déplace la boucle vers les fortes teneurs en chrome.

Les différentes méthodes précédemment décrites ont donc permis de tracer un diagramme permettant de caractériser la boucle γ des alliages Fe-Cr (fig. 26). Par rapport au diagramme tracé par Goux (fig. 1) (2), on observe un élargissement de la partie verticale de la boucle. Pour les faibles teneurs en chrome, les résultats tirés de nos différents essais concordent bien, mais dans la partie verticale de la boucle les points obtenus sont plus dispersés ; ceci tient au fait que l'action du carbone se manifeste surtout dans cette partie où la plus légère variation de teneur en carbone provoque un déplacement sensible des limites de la boucle ; comme les teneurs en carbone varient légèrement d'une coulée à l'autre, il est normal d'observer une dispersion des points. Nous observons aussi que les boucles $\alpha/(\alpha + \gamma)$ et $(\alpha + \gamma)/\gamma$ ne présentent pas de tangente commune au minimum ; d'une part l'alliage à 7,8 % en chrome ne correspond probablement pas à la teneur exacte du minimum (qui doit se situer à 7,5 % en chrome). Enfin, du fait de la présence du carbone et d'autres impuretés, le diagramme tracé n'est pas un diagramme binaire au sens strict mais la coupe plus complexe d'un diagramme ternaire.

Les expériences faites ici pour déterminer les températures de transformation ont permis d'observer aussi la croissance des germes γ . Mais nous avons vu que les phénomènes d'hystérésis étaient moins importants que

ceux obtenus par Aucouturier avec les alliages Fe-Mo (28) ; il était donc intéressant pour compléter cette étude d'évaluer qualitativement la cohérence des interfaces observées lors de la croissance des germes γ .

Etude structurale de la croissance des domaines γ au cours de maintiens isothermes en ($\alpha + \gamma$).

Cette étude a porté sur tous les alliages pour des températures et des temps de recuit croissants.

La transformation au chauffage de ces différents alliages obéit, lorsque le chauffage est suffisamment rapide, à un seul et même mode de formation de l'austénite quelle que soit la teneur en chrome de l'alliage et sa température de transformation : les premiers cristaux γ prennent naissance principalement à l'aplomb des joints de grains de la ferrite comme le montre l'autoradiographie de la figure 25 ci-dessus ; dans les premiers stades les germes sont orientés dans des directions cristallographiques préférentielles — ce phénomène est particulièrement visible pour l'alliage à 14,6 % en chrome pour lequel le domaine ($\alpha + \gamma$) est très étendu et où

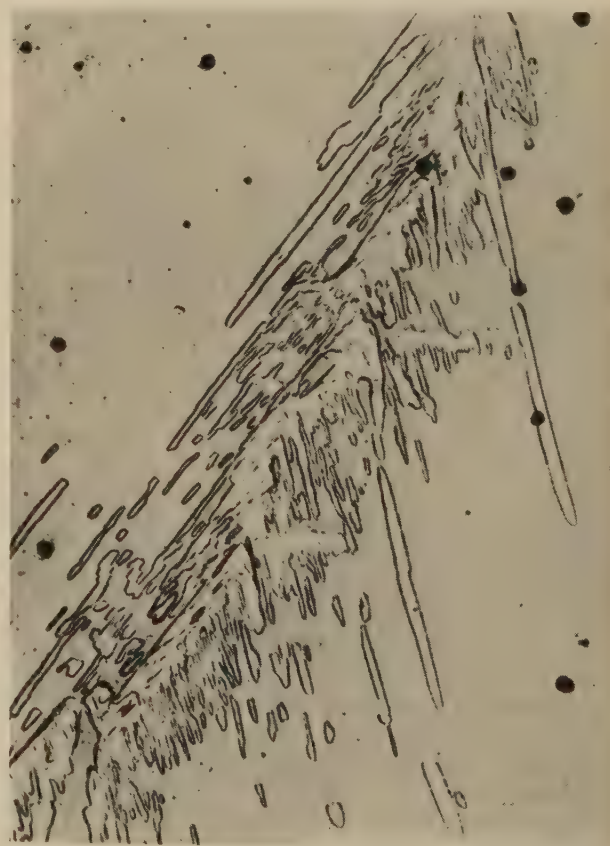


Fig. 27. — Micrographie d'un alliage à 14,6 % en chrome à structure initiale ferritique. Recuit 30 mn à 950 °C (domaine ($\alpha + \gamma$)) puis trempé. $\times 400$. germes γ orientés.

les proportions de phase α et de phase γ varient peu avec la température (fig. 27). Pour des maintiens prolongés (environ 1 h) la croissance ultérieure de l'austénite se fait dans toutes les directions (l'austénite est identifiée après trempe par sa nature martensitique) ; les cristaux γ se globulisent (fig. 28). La cinétique de ce phénomène dépend évidemment du rapport d'équilibre α/γ , mais à toutes températures nous retrouvons cette même succession de croissance orientée puis de croissance isotrope. Pour des teneurs en chrome inférieures, les transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ se produisent de la même façon mais sont beaucoup plus difficiles à observer ; pour ces alliages le rapport des concentrations en chrome des deux phases α et γ en équilibre, dépend beaucoup de la température et la vitesse de transformation est beaucoup plus rapide que pour l'alliage à 14,6 % en chrome.



Fig. 28. — Micrographie d'un alliage à 14,6 % en chrome de structure initiale ferritique. Recuit 2 h à 850 °C (domaine $(\alpha + \gamma)$) et trempé à l'eau. $\times 400$. Croissance isotrope des germes γ initialement orientés.

D'autre part nous observons, après maintien en $(\alpha + \gamma)$ et refroidissement, que les anciennes plages austénitiques à la température de maintien apparaissent à la température ambiante comme formée d'un noyau de structure martensitique entouré d'un liséré de structure ferritique (fig. 29). Une étude à la microsonde de Castaing a permis d'observer une légère variation de la teneur en chrome à la traversée de la limite extrême du

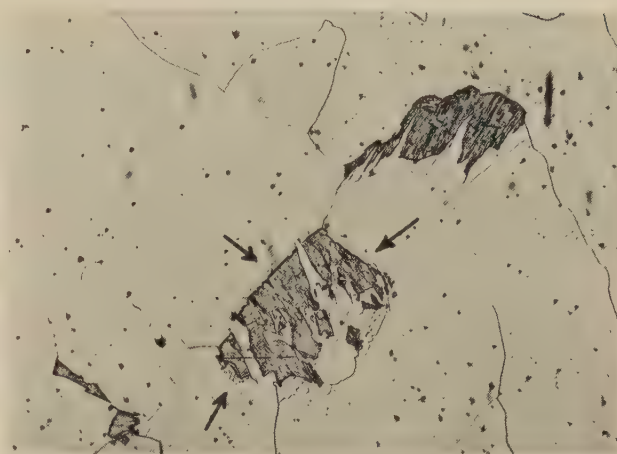


Fig. 29. — Micrographie d'un alliage à 3 % en chrome initialement ferritique, puis recuit 1 h à 866 °C et trempé à l'eau. $\times 125$. Séparation de l'ancien domaine γ en un noyau martensitique et un liséré ferritique marqué par les flèches.

liséré ; en revanche nous n'avons pas décelé de différence sensible de cette teneur entre le liséré et le noyau martensitique ; ceci conduit à penser que le liséré fait partie de l'ancien domaine γ ; par observation autoradiographique, nous avons pu révéler la validité de cette hypothèse puisque les plages α et γ se différencient aisément sur l'émulsion (fig. 30).

Nous avons ainsi mis en évidence des domaines γ qui comparés, au même grossissement, avec la structure micrographique du même échantillon, englobent le noyau martensitique et le liséré ferritique : ceci est visible sur la figure 30, relative à un alliage à 3 % recuit à 868 °C pendant une demi-heure après une abrasion de 5 μ . Nous pouvons relier ici les zones claires de l'autoradiographie aux anciens domaines γ observés sur la micrographie ; les zones plus foncées sont relatives à la diffusion en volume dans la structure α et les traits noirs correspondent à la diffusion dans les joints de grains α . Nous voyons encore que les cristaux γ ont tendance à croître à partir des joints de grains α .

Enfin on constate que l'importance du liséré ferritique diminue lorsque la teneur en chrome augmente. Dans les premières heures du recuit, tant que le germe γ se développe, le liséré ferritique s'élargit, puis lorsque le domaine γ a atteint sa taille d'équilibre la largeur du liséré se stabilise.

Par comparaison avec des observations analogues d'autres auteurs (4), il semble que cette différence de structure à l'intérieur du domaine γ soit liée à une différence de concentration en carbone ; celui-ci est drainé depuis le bord du domaine vers le centre, puisqu'il est plus soluble dans la structure γ que dans la structure α et lors de la trempe, seules les plages suffisamment chargées en carbone se transforment en martensite ; nous constatons en effet que dans les premières heures du recuit la largeur des lisérés augmente avec la durée du recuit des échantillons dans le domaine $(\alpha + \gamma)$.

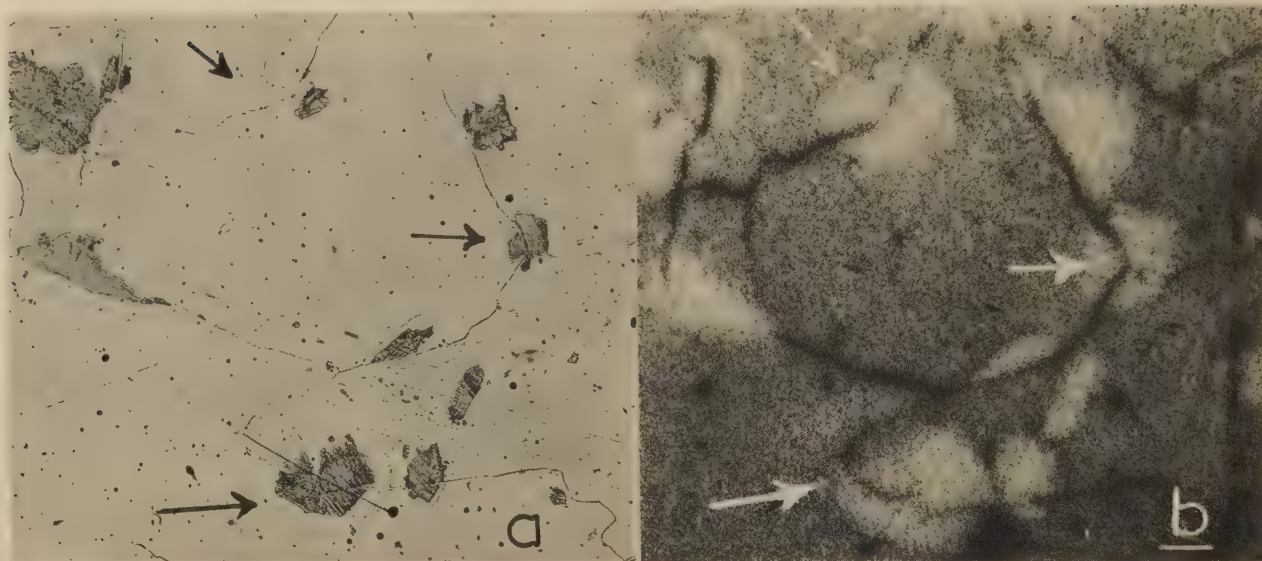


Fig. 30. — Micrographie (a) et autoradiographie (b) d'un alliage à 3 % en chrome initialement ferritique. Recuit de diffusion : 1/2 h à 868 °C (domaine $(\alpha + \gamma)$). $\times 75$. Abrasion de 10 μ . La taille des plages blanches sur l'autoradiographie montre que le liséré fait partie de l'ancien domaine γ .

Lorsque le germe γ se forme il y a donc un gradient de concentration en carbone qui s'établit dans le domaine γ , le maximum de carbone se trouvant au centre du domaine. Du fait qu'un alliage plus riche en chrome nécessite moins de carbone pour se transformer en martensite, on conçoit que le noyau martensitique d'un tel alliage soit plus étendu que dans le cas d'un alliage moins chargé en chrome ; ceci explique que les lisérés des alliages à 9 % en chrome soient moins larges que ceux des alliages à 3 % de chrome. Par cette interprétation, il semblerait normal que lors d'un recuit plus prolongé la concentration en carbone s'homogénéise dans tout le domaine γ . Le fait que la largeur des lisérés se stabilise au bout d'un certain temps de recuit, tendrait à prouver

qu'il y a un piégeage du carbone, peut-être sous forme de carbure, au centre du domaine γ .

Nous observons aussi à la frontière entre le noyau martensitique et le liséré ferritique la présence d'une zone de précipitation de carbures sensiblement orientés de façon radiale (fig. 31).

Ces observations ont été principalement faites sur les alliages à 3 et 9 % en chrome ; sur l'alliage à 7,8 % en chrome les lisérés ferritiques ne sont visibles que dans les quelques premières minutes du maintien et disparaissent ensuite très vite. Ceci vient confirmer l'idée — énoncée à propos du problème de la précipitation dans les joints — que pour cette teneur la cinétique de formation des carbures est plus lente (les vitesses de diffusion du fer et du chrome étant moins rapides que pour les autres teneurs, même à température égale (voir fig. 31).

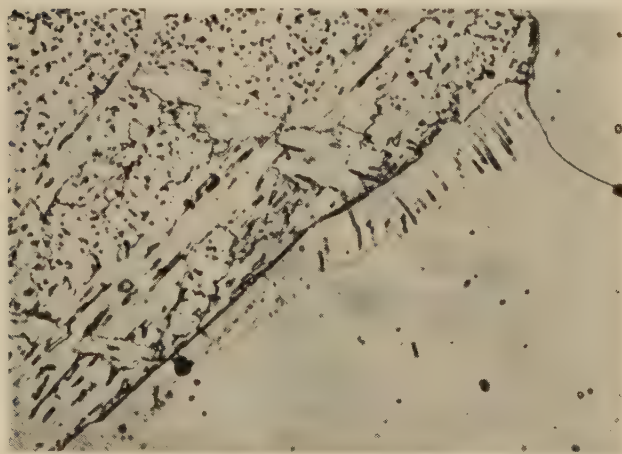


Fig. 31. — Micrographie d'un alliage à 3 % en chrome, ferritique puis recuit 10 mn à 866 °C (domaine $(\alpha + \gamma)$). $\times 1000$. Précipitation de carbures orientés dans le liséré ferritique.

Conclusions partielles.

Les différentes études structurales entreprises ici ont mis en évidence les points suivants :

a) les structures obtenues avant les recuits de diffusion peuvent être totalement différentes suivant le traitement thermique subi par l'alliage et sa teneur en carbone. La cohérence ou la semi-cohérence des interfaces obtenues peut, de plus, évoluer au cours du recuit de diffusion. Ces structures ont une influence très nette sur les vitesses de diffusion intergranulaire.

b) bien que les alliages étudiés soient relativement peu chargés en carbone, cette teneur suffit pour provoquer un freinage de la diffusion intergranulaire probablement

lié à une précipitation de carbures ou à une adsorption de carbone dans les joints. Ces deux points peuvent expliquer la dispersion des résultats de diffusion intergranulaire dans le domaine α .

c) nous avons pu préciser le tracé de la boucle γ du diagramme d'état ; par suite des phénomènes d'hystérésis et de la présence du carbone ce diagramme ne présente pas de point de tangence minimale. Il faut noter le rôle du carbone sur ce tracé.

d) lors de la croissance des germes γ , il se forme des interfaces cohérentes orientées ; leur cohérence évolue au cours du temps. L'influence du carbone se manifeste par la séparation au refroidissement des domaines γ en noyaux martensitiques entourés d'un liséré ferritique.

Une étude ultérieure au microscope électronique pour déterminer la nature exacte des carbures observés dans nos différents alliages et lors des divers traitements pourrait apporter sans doute une réponse aux divers problèmes soulevés ci-dessus et confirmer ou infirmer certaines hypothèses émises.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les mesures de coefficients de diffusion ont montré que :

- les vitesses de diffusion en volume du chrome sont supérieures à celles du fer pour tous les alliages ;
- l'alliage à 7,8 % en chrome a un comportement particulier ; pour cette teneur, à toutes les températures, les coefficients de diffusion en volume sont inférieurs à ceux mesurés pour tous les autres alliages. D'autre part cet alliage ne présente pas, en ce qui concerne la diffusion intergranulaire, la dispersion des résultats telle que nous l'observons pour les alliages à 3 et 9 % en chrome ;

- les alliages situés de part et d'autre du minimum se comportent de façon identique.
- la transformation de tous ces alliages s'accompagne de la formation d'interfaces orientées cohérentes ou semi-cohérentes qui ont une influence sur la cinétique des transformations et sur les vitesses de diffusion. La nature de la diffusion préférentielle dépend de la structure de l'échantillon. Ce phénomène provoque une dispersion des valeurs des coefficients de diffusion intergranulaire dans le domaine α ;
- le carbone a un rôle fondamental : la forme de la boucle γ se modifie en fonction de la teneur en carbone ; les vitesses de diffusion intergranulaire sont diminuées par une sursaturation en carbone dans les joints de grains. Son influence se répercute sur la trempe, sur le comportement des alliages dans le domaine α et sur la structure des domaines γ ;
- le comportement particulier de l'alliage à 7,8 % en chrome est probablement lié à sa position proche du minimum de la boucle γ et à la nature des carbures qui se forment dans cet alliage ;
- bien que la nature de la sursaturation en carbone dans les joints ne soit pas encore élucidée, il n'en reste pas moins qu'elle est responsable du ralentissement de la diffusion intergranulaire ;
- les nombreux faits expérimentaux accumulés tendent à prouver que le carbone est aussi le facteur qui provoque la séparation des germes γ en deux domaines. Il reste à clarifier la nature de son influence ;
- il résulte de toute notre étude que la seule mesure des coefficients de diffusion ne permet pas de comprendre la nature des phénomènes. Il est indispensable d'associer à cette technique une étude microstructurale approfondie. L'association des observations autoradiographiques et micrographiques est d'un grand intérêt pour relier les phénomènes de diffusion à la structure de l'alliage.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. ROE, N.P. FISHEL. — *Trans. ASM*, **44** (1952), 1030.
- (2) M. LACOUDE, C. GOUX. — *Mém. Sc. Rev. Métal.*, **63**, n° 10 (1966), 805.
- (3) TSUGUYASU WADA. — *Sci. Rep. RITU, A.*, **13**, n° 4 (1961).
- (4) G. GOUX, B. CHAMPIN. — Communication aux J.A. de la S.F.M. (octobre 1967) (à paraître).
B. CHAMPIN. — *Bulletin du Cercle d'Etude des Métaux*, **10**, n° 11 (1968), 481.
- (5) H.W. PAXTON, E.J. PASIERB. — *Trans. AIME*, **218** (1960), 794.
- (6) V.T. HEUMANN et H. BOHNER. — *Archiv. Eisenhüttenwes.*, **31** (1960), 749.
- (7) R.A. WOLF et H.W. PAXTON. — *Trans. AIME*, **230** (1964), 1426.
- (8) H.W. PAXTON, T. KUNITAKE. — *Trans. AIME*, **218** (1960), 1003.
- (9) F. BUFFINGTON, K. HIRANO, M. COHEN. — *Acta Metal.*, **9** (1961), 434.
- (10) J. ASKILL. — Diffusion in b.c.c. metals (1964), 253.
- (11) A. DAVIN, V. LEROY, D. COUTSOURADIS, L. HABRAKEN. — *Mém. Sc. Rev. Métal.*, **60**, n° 4 (1963), 275.
- (12) A.M. HUNTZ, P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE. — International Conference on the phase Transformation in crystalline Solids. Manchester (juillet 1968).
- (13) W.S. OWEN. — 2nd Internat. Materials Symposium Univ. Calif. (juin 1964). J.W. CHRISTIAN, this conference.
- (14) M. AUCOUTURIER, T. ARAKI, T. ROSSO, P. LACOMBE. — *Mém. Sc. Rev. Métal.*, mars 1968.

- (15) T. ROSSO, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE. — *Scripta Metallurgica*, **2** (1968), 393-398.
- (16) R. TRICOT, R. CASTRO. — *Mém. Sc. Rev. Métal.*, **59**, n° 9 (1962), 571 ; **63**, n° 9 (1966), 657.
- (17) P.L. GRUZIN. — *Dokl. Akad. Nauk.*, **88** (1952), 289.
- (18) P. GUIRALDENQ. — Thèse, Paris (1964).
- (19) P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE. — *C.R. Acad. Sc.* (1961), 1317.
- (20) M. AUCOUTURIER, O. PINHEIRO RIBEIRO DE CASTRO, P. LACOMBE. — *Acta Met.*, **13** (1965), 125.
- (21) TOSHIRO SUZUOKA. — *Trans Jap. Inst. of Metals*, **2** (1961), 25.
- (22) R.T.P. WHIPPLE. — *Phil. Mag.*, **45** (1954), 1225.
- (23) A.M. HUNTZ, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE. — *C.R. Acad. Sc.*, Paris, **265** (1967), 554, série C.
- (24) M. HANSEN. — « Constitution of binary alloys » Mc Graw-Hill Book Co, N.-Y. (1958), 6.
- (25) K. HIRANO, M. COHEN, B.L. AVERBACH. — *Acta Met.*, **9** (1961), 440.
- (26) R.J. BORG, D.Y.F. LAI. — *Acta Met.*, **11** (1963), 861.
- (27) C. LEYMONIE. — Thèse. Paris (1960).
- (28) M. AUCOUTURIER, O. PINHEIRO RIBEIRO DE CASTRO, P. LACOMBE. — *Mem. Sc. Rev. Metal.*, **61**, n°s 7-8 (1964), 543.
- (29) G. CIZERON. — Communication personnelle.

